



PCT/JP2004/008563

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

11.06.2004

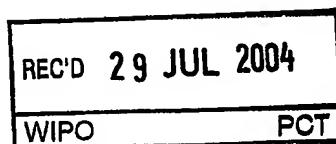
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 6月12日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-168185
[ST. 10/C]: [JP2003-168185]

出 願 人
Applicant(s): ライオン株式会社

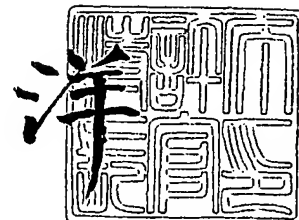


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY



【書類名】 特許願

【整理番号】 15180

【提出日】 平成15年 6月12日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C11D 11/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

【氏名】 板倉 健介

【発明者】

【住所又は居所】 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

【氏名】 松原 雅彦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

【氏名】 西尾 拓

【特許出願人】

【識別番号】 000006769

【氏名又は名称】 ライオン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100114513

【弁理士】

【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成



【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

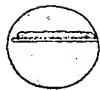
【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要



【書類名】 明細書

【発明の名称】 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を高濃度含有するパウダー、フレーク又はペレット及びその製造方法、並びに粒状洗剤及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 脂肪酸アルキルエステルとスルホン化ガスを接触させてスルホン化する反応と、該スルホン化工程の生成物を低級アルコールによってエステル化する反応と、該エステル化工程後に中和する反応と、該中和物を漂白する反応を含む α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩含有ペーストを得る工程、

(2) 得られたペーストを熟成する第1熟成工程、

(3) 熟成後のペーストを含有水分10質量%以下のフレークもしくはペレットにする工程、又は熟成後のペーストを含有水分10質量%以下のフレークもしくはペレットにし、得られたフレークもしくはペレットを平均粒径100～1500 μm のパウダーに粉砕する工程、

(4) パウダー、フレーク又はペレットを熟成する第2熟成工程を含むことを特徴とする α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を高濃度含有するパウダー、フレーク又はペレットの製造方法。

【請求項2】 さらに、パウダー、フレーク又はペレットに、平均粒径0.1～100 μm の無機粉体を、パウダー、フレーク又はペレット中1～40質量%混合する工程を含むことを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 脂肪酸アルキルエステルのヨウ素価が1以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項記載の製造方法により得られる α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を高濃度含有するパウダー、フレーク又はペレット。

【請求項5】 請求項1～3のいずれか1項記載の製造方法により製造されたパウダー、フレーク又はペレットを、粉体混合、捏和・破碎、及び攪拌造粒から選ばれる方法により、第1洗剤成分と混合又は造粒することを特徴とする粒状洗剤の製造方法。

【請求項6】 請求項1～3のいずれか1項記載の製造方法により製造され

たパウダー、フレーク又はペレットを第 1 洗剤成分とともに混合して水分 2 0 ～ 5 0 質量%のスラリーを調製し、このスラリーを噴霧乾燥する粒状洗剤の製造方法。

【請求項 7】 請求項 6 に記載の製造方法により製造された粒状洗剤を、さらに、粉体混合、捏和・破碎、及び攪拌造粒から選ばれる方法により、第 2 洗剤成分と混合又は造粒することを特徴とする粒状洗剤の製造方法。

【請求項 8】 請求項 5 ～ 7 のいずれか 1 項記載の製造方法によって得られる粒状洗剤。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、濃縮した時の粉体白度に優れ、また臭気及び貯蔵時の粉体物性が改善された α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を高濃度含有するパウダー、フレーク又はペレット及びその製造方法、並びに該製造方法で得られたパウダー、フレーク又はペレットを混合する粒状洗剤及びその製造方法に関する。

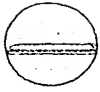
【0 0 0 2】

【従来の技術】

α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩は一般に中和により水性ペーストとして得られるため、濃縮化あるいは粉体として取り扱うためには、何らかの方法で水分を除去する必要がある。代表的な方法として二通りあり、一つは α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩と無機粉体を水に溶解させて、水分 3 5 ～ 7 0 質量%程度のスラリーを調製し、これを噴霧乾燥して乾燥粉を得る方法であり、もう一つは水分 2 0 ～ 3 0 質量%の α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩ペーストと無機粉体とを直接混合して粒子を得る方法である。

【0 0 0 3】

前者は乾燥を行うため、比較的高濃度の α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を含有するパウダーの製造が可能であるが、使用するエネルギーが非常に大きく、その上、大気中に排気ガスを放出することから環境への負荷が大きな懸念となる。そのため、近年、その使用は減少傾向となっている。その上、水分の高いス



ラリーを経由することから、加水分解が問題となる。

【0 0 0 4】

一方、後者の方法では、使用エネルギー、環境負荷いずれも前者と比較すると少なくなるが、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩が含む多量の水分のため、含有比率が高くなると混合物の物性はペースト状に近くなり、顆粒化が非常に困難となる。また、水分を含むことにより噴霧乾燥法と同様、加水分解も問題となる。

【0 0 0 5】

上記問題を解決するために、濃縮化、粉体化方法について従来より種々の提案がある。例えば、薄膜蒸発機を用いた高濃度アニオン界面活性剤の粉粒化品を得る方法（例えば特許文献1：特開平5-331496号公報参照）が提案されているが、この方法では40℃以上での流動性が悪い懸念があり、また α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩においては、濃縮直後、高温下での粉碎による粉体化は困難である。また、アニオン界面活性剤含有スラリーを濃縮して水含有量10%以下の塊状物を得て、20～70℃に冷却後に粉体化を行い、粉碎機付着の少ない効率的に粉粒状洗剤を得る製造方法が提案されているが（特許文献2：特開平8-157894号公報参照）、粉粒体にした直後の加圧固化性に問題が残る。

【0 0 0 6】

さらに、アニオン界面活性剤含有スラリーを濃縮して水分含有量10%以下、平均粒径200～1000 μ mの粉粒体に1～15質量%の水不溶性微粉体をコーティングして、流動性並びに溶解性の改善された粒子を得る方法があるが（特許文献3：特開平9-87700号公報参照）、粒子にした直後の加圧固化性に懸念がある。また、アニオン界面活性剤スラリーを2種類の蒸発機を用いて濃縮し、消費電力削減と熱劣化による色の悪化を防止する方法が提案されているが（特許文献4：特開平10-88197号公報、特許文献5：特開平11-172299号公報参照）、得られた粉体の流動性及び加圧固化性について問題がある。

【0 0 0 7】

【特許文献1】

特開平5-331496号公報

【特許文献2】

特開平8-157894号公報

【特許文献3】

特開平9-87700号公報

【特許文献4】

特開平10-88197号公報

【特許文献5】

特開平11-172299号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、貯蔵時の粉体物性（加圧固化性、流動性）に優れた α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を高濃度含有するパウダー、フレーク又はペレットが得られ、また、スルホン化方法を限定することにより粉体色調、並びに臭気をも改善した α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を高濃度含有するパウダー、フレーク又はペレット及びその製造方法、並びに該製造方法で得られたパウダー、フレーク又はペレットを混合する粒状洗剤及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、原料脂肪酸アルキルエステルをスルホン化し、中和・漂白後、熟成したペーストを使用することにより、粉体色調並びに臭気の良いパウダー、フレーク又はペレットが得られることを見出した。また、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を高濃度含有するパウダー、フレーク又はペレットを製造するに際し、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩含有ペーストを含有水分10質量%以下まで濃縮してパウダー、フレーク又はペレットにした後に、熟成することによって貯蔵時の粉体物性（加圧固化性、流動性）に優れるパウダー、フレーク又はペレットが得られることを知見



し、本発明をなすに至ったものである。

【0010】

具体的には、濃縮工程を経て製造された α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を高濃度含有するパウダー、フレーク又はペレットの問題点として、製造直後貯蔵での粉体物性（加圧固化性、流動性）劣化が挙げられる。この原因としては、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩特有である結晶化速度（結晶安定化速度）の遅さが挙げられる。 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の場合、この現象が顕著に現れると考えられ、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩（LAS塩）、アルキル硫酸塩（AS塩）等他の界面活性剤と比較しても非常に遅い。そのため、製造直後のパウダー、フレーク又はペレットは、固化及び流動性の劣化を起しやすくなっていると考えられる。これに対し、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩含有ペーストを含有水分10質量%以下まで濃縮してパウダー、フレーク又はペレットにした後に、熟成することによって、貯蔵時の粉体物性（加圧固化性、流動性）に優れた α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を高濃度含有するパウダー、フレーク又はペレットが得られるのである。さらに、パウダー、フレーク又はペレットに、平均粒径0.1～100 μ mの洗剤成分に含まれる無機粉体を1～40質量%混合することで、さらなる改善効果が得られるものである。

【0011】

従って、本発明は下記発明を提供する。

(I) (1) 脂肪酸アルキルエステルとスルホン化ガスを接触させてスルホン化する反応と、該スルホン化工程の生成物を低級アルコールによってエステル化する反応と、該エステル化工程後に中和する反応と、該中和物を漂白する反応を含む α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩含有ペーストを得る工程、

(2) 得られたペーストを熟成する第1熟成工程、

(3) 熟成後のペーストを含有水分10質量%以下のフレークもしくはペレットにする工程、又は熟成後のペーストを含有水分10質量%以下のフレークもしくはペレットにし、得られたフレークもしくはペレットを平均粒径100～1500 μ mのパウダーに粉砕する工程、

(4) パウダー、フレーク又はペレットを熟成する第2熟成工程



を含むことを特徴とする α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を高濃度含有するパウダー、フレーク又はペレットの製造方法。

(II) さらに、パウダー、フレーク又はペレットに、平均粒径 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の無機粉体を、パウダー、フレーク又はペレット中 $1 \sim 40$ 質量% 混合する工程を含むことを特徴とする (I) 記載の製造方法。

(III) 脂肪酸アルキルエステルのヨウ素価が 1 以下であることを特徴とする (I) 又は (II) 記載の製造方法。

(IV) (I) ~ (III) のいずれかに記載の製造方法により得られる α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を高濃度含有するパウダー、フレーク又はペレット。

(V) (I) ~ (III) のいずれかに記載の製造方法により製造されたパウダー、フレーク又はペレットを、粉体混合、捏和・破碎、及び攪拌造粒から選ばれる方法により、第 1 洗剤成分と混合又は造粒することを特徴とする粒状洗剤の製造方法。

(VI) (I) ~ (III) のいずれかに記載の製造方法により製造されたパウダー、フレーク又はペレットを第 1 洗剤成分とともに混合して水分 $20 \sim 50$ 質量% のスラリーを調製し、このスラリーを噴霧乾燥する粒状洗剤の製造方法。

(VII) (VI) に記載の製造方法により製造された粒状洗剤を、さらに、粉体混合、捏和・破碎、及び攪拌造粒から選ばれる方法により、第 2 洗剤成分と混合又は造粒することを特徴とする粒状洗剤の製造方法。

(VIII) (V) ~ (VII) のいずれかに記載の製造方法によって得られる粒状洗剤。

【0012】

以下、本発明につき、さらに詳しく説明する。

本発明において、パウダーとは平均粒径 $100 \sim 1500 \mu\text{m}$ の粉粒体、フレークとは縦横が $1 \sim 100 \text{mm}$ で厚さが $0.2 \sim 5 \text{mm}$ の薄片状のものであり、ペレットとはペレッター等のような押出機により直径約 $5 \sim 15 \text{mm}$ 、平均長さ $5 \sim 50 \text{mm}$ に成形されたものをいう。また、高濃度含有するとは、パウダー、フレーク又はペレット中に α -スルホ脂肪酸メチルエステルを純分で 50 質量%

以上、好ましくは75質量%以上含有することをいう。

【0013】

また、本発明において、平均粒径とは、篩と受け皿、好ましくはJIS Z 8801-1:2000「試験用ふるいー第一部：金属製網ふるい」に記載の篩を用いて分級操作を行い、以下の式により求めたものをいう。また、平均粒径が100 μ m以下の粒子は東日コンピューターアプリケーションズ（株）製「レーザー光散乱粒度分布測定機（LDSA-1400A）」で測定したものをいう。

【0014】

【化1】

$$\text{平均粒径（重量50％）} = 10^{\frac{50 - (c - d / (\log b - \log a) \times \log b)}{d / (\log b - \log a)}}$$

a：算出した重量頻度が50%以上となる最初の篩の目開き [μ m]

b：目開きa μ mよりも一段大きい篩の目開き [μ m]

c：受け皿から目開きa μ mの篩までの重量頻度の積算 [%]

d：目開きa μ mの篩上の重量頻度 [%]

【0015】

< α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩含有ペーストの製造方法>

本発明の α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を高濃度含有するパウダー、フレーク又はペレットの製造方法の第1工程は、

(1) 脂肪酸アルキルエステルとスルホン化ガスを接触させてスルホン化する反応と、該スルホン化工程の生成物を低級アルコールによってエステル化する反応と、該エステル化工程後に中和する反応と、該中和物を漂白する反応を含む α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩含有ペーストを得る工程である。

【0016】

図1は本発明の α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩含有ペーストの製造プロセスの一例を示したフローチャート、図2は製造装置の一例を示した概略構成図、図3はスルホン化反応器の一例を示した概略構成図である。図2中には、原料の脂肪酸アルキルエステルとして脂肪酸メチルエステル、スルホン化ガスとして脱湿した空気又は窒素ガスで希釈したSO₃ガス、着色抑制剤としてNa₂SO₄



(芒硝)、低級アルコールとしてメタノール、アルカリ水溶液としてNaOH水溶液、漂白剤としてH₂O₂（過酸化水素）を用いた場合の条件例が示されている。図2に記載されている%は質量%であり、芒硝は原料に対して5質量%、メタノールはスルホン酸に対して4質量%、過酸化水素はA Iに対して純分で1.0質量%用いることを意味している。

【0017】

以下、図2, 3を参照し、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩含有ペーストの製造工程に従って説明する。

まず、攪拌装置を備えたバッチ式攪拌混合型反応槽1に原料脂肪酸アルキルエステルと着色抑制剤を仕込む。

原料脂肪酸アルキルエステルとしては、牛脂、魚油、ラノリン等から誘導される動物系油脂；ヤシ油、パーム油、大豆油等から誘導される植物系油脂； α -オレフィンのオキシ法から誘導される合成脂肪酸アルキルエステル等のいずれでもよく、特に限定はされない。具体的には、ラウリン酸メチル、エチル又はプロピル；ミリスチン酸メチル、エチル又はプロピル；パルミチン酸メチル、エチル又はプロピル；ステアリン酸メチル、エチル又はプロピル；硬化牛脂脂肪酸メチル、エチル又はプロピル；硬化魚油脂肪酸メチル、エチル又はプロピル；ヤシ油脂肪酸メチル、エチル又はプロピル；パーム油脂肪酸メチル、エチル又はプロピル；パーム核油脂肪酸メチル、エチル又はプロピル等を例示することができ、これらは1種単独又は2種以上混合して用いることができる。

【0018】

原料脂肪酸アルキルエステルのヨウ素価は、低い方が色調と臭気の両観点において好ましい。本発明においては1以下が好ましく、0.5以下がさらに好ましい。ヨウ素価が1以下のものは、1を超えるものと比較して色調の改善効果が大きい。

【0019】

本発明においては、下記一般式(1)で表される脂肪酸アルキルエステルが好ましい。



(式中、 R^1 は炭素数6～24の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、 R^2 は炭素数1～6の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基を示す。)

【0020】

より淡色な α -スルホ脂肪酸アルキルエステルを得るためには、着色抑制剤の存在下においスルホン化反応を行うことが好ましい。着色抑制剤としては、一価の金属塩である有機酸塩、無機硫酸塩等が用いられ、好ましくは無機硫酸塩が用いられる。有機酸塩としては、例えば蟻酸ナトリウム、蟻酸カリウム、酢酸ナトリウム等を例示できる。無機硫酸塩は、一価の金属塩である粉末状の無水塩であれば特に限定されず、例えば硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸リチウム等が例示される。無機硫酸塩は着色抑制効果が高く、安価なものが多く、さらに洗浄剤に配合される成分なので、洗浄剤用途の α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩製造の場合は、無機硫酸塩を α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩から除去する必要がないので好ましい。

【0021】

また、着色抑制剤の平均粒径は $250\mu\text{m}$ 以下が好ましく、特に $100\mu\text{m}$ 以下が好ましい。このような粒径にする理由は、例えば無機硫酸塩は反応中原料液相にはその表面がわずかに溶解する程度でほとんど溶解せず、原料液相中に分散している。従って、上述のように粒径の小さい無機硫酸塩を用いることにより、原料液相との接触面積が大きくなり、分散性が向上し、より効果を高めることができる。着色抑制剤の添加量は、原料脂肪酸アルキルエステルに対して0～30質量%、好ましくは0.5～20質量%、さらに好ましくは3～20質量%である。添加量が30質量%を超える場合は効果が飽和する場合がある。

【0022】

また、この例においては槽型反応器（反応槽1）を用いているが、反応方式は特に限定されず、この他、フィルム反応、管型気液混相流反応等の方式が適用される。また、スルホン化方法は特に限定されず、薄膜式スルホン化法、回分式スルホン化法等が適用される。また、スルホン化反応時に着色抑制剤を使用する場合は、原料中にできるだけ均一に分散させた状態でスルホン化ガスと接触させることが好ましいため、特に回分式スルホン化法においては、槽反応方式が好適で



ある。

【0023】

攪拌機 3 で攪拌しながら反応槽 1 の内温を所定の反応温度まで上昇させ、液状の原料中に着色抑制剤粒子が分散した原料液相 2 とする。前記反応温度は脂肪酸アルキルエステルが流動性を有する温度とされる。一般に、脂肪酸アルキルエステルの融点以上、好ましくは融点から融点より 70℃ 高い温度までである。

【0024】

ついで、この原料液相 2 に、スルホン化ガス導入口 4 からスルホン化ガスを導入し、ガス導入管 5 のガススパージャー 5 a から複数の気泡を発生させ、同時に攪拌機 3 の回転によって原料液相 2 中に分散させる。これと同時に、この回転によって着色抑制剤の粒子が原料液相 2 中に均一に分散する。

【0025】

ガススパージャー 5 a からの気泡の吹き出し速度は 10 m/sec 以上が好ましく、50~200 m/sec がより好ましい。吹き出し速度が 10 m/sec 未満の場合は気泡が大きくなってしまう場合がある。


【0026】

攪拌機 3 の攪拌羽根 3 b 先端の周速は 0.5~6.0 m/sec が好ましく、2.0~5.0 m/sec がより好ましい。周速が 0.5 m/sec 未満の場合は気泡の分散効果が不十分で、反応率が低下する場合がある。また、着色抑制剤の分散も不十分となるため、その着色抑制効果が低下する場合がある。一方、周速が 6.0 m/sec を超えると効果が飽和し、消費動力が増大する場合がある。

【0027】

また、この工程において、スルホン化ガスの導入時間は、製造効率の観点から、通常 10~180 分程度とされる。製造効率よりも着色の抑制を重視する場合は 180 分以上とする。このように導入時間を長くして徐々にスルホン化ガスと原料液相 2 とを接触させることにより、さらに α -スルホ脂肪酸アルキルエステルの着色を抑制することができる。

【0028】



スルホン化ガスとしては SO_3 ガス、発煙硫酸等が例示できるが、 SO_3 ガスが好適である。さらに好ましくは脱湿した空気又は窒素等の不活性ガスで SO_3 濃度が1～40容量%になるように希釈したスルホン化ガスが用いられる。 SO_3 濃度が1容量%未満の場合は、スルホン化ガスの体積が大きくなり、ガスホルドアップのために反応器の容量が大きくなり不都合になる場合がある。一方、40容量%を超えると反応が過剰になり、副生物が生成しやすくなり、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル等のスルホン化物の色調が劣化する場合がある。特にスルホン化物が α -スルホ脂肪酸アルキルエステルである場合、その色調劣化を抑制するためには1～30容量%に希釈すると好ましい。

【0029】

SO_3 反応モル比は原料の1.0～2.0倍モル、好ましくは1.0～1.7倍モル、さらに好ましくは1.05～1.5倍モル使用される。1.0倍モル未満ではスルホン化反応が十分に進行せず、2.0倍モルを超えると、スルホン化反応がより過激になるため、副生物や着色の原因となる場合がある。

【0030】

上述のようにして原料液相2にスルホン化ガスを導入した後、反応槽1内を所定温度に保持して、スルホン化ガス導入後の熟成を行うことが好ましい。熟成の温度は70～100℃が好ましい。70℃より低いと反応が速やかに進行せず、100℃を超えると着色が著しくなる場合がある。

【0031】

熟成時間は1～120分が好ましい。このとき、攪拌羽根3bを上述の好ましい周速の数値範囲に保ちつつ回転させることによって、熟成においても着色抑制剤を十分に分散させつつ反応させることができる。この例においてはスルホン化工程80℃・1時間、熟成工程80℃・30分に設定されている。

【0032】

ついで、低級アルコールを供給して低級アルコールによるエステル化を行うことが好ましい。エステル化は、副生物を抑制し、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の純度を向上させる工程であり、スルホン化、必要により熟成で十分な純度の α -スルホ脂肪酸アルキルエステルが得られれば、(反応液中の二分子付加

体が十分少なければ) このエステル化工程を行わなくてもよいが、通常はエステル化を行うことが好ましい。

【0033】

エステル化に用いる低級アルコールは、原料脂肪酸アルキルエステルのアルコール残基の炭素数と等しい炭素数1~6のものが好ましいが、特に限定されるものではない。低級アルコールは、反応液中の二分子付加体に対して0.5~10倍モル、好ましくは0.8~5.0倍モル用いられる。0.5倍モル未満の場合はエステル化が不十分となり、10倍モルを超えると、効果が飽和し、また、過剰分の低級アルコールを回収する工程が必要となる場合がある。なお、反応温度は50~100℃、好ましくは50~90℃、反応時間は5~120分とされる。この例においては80℃・30分に設定されている。

【0034】

エステル化反応槽10から抜き出されたスルホン化物は、中和リサイクルポンプ13の作用によって中和ライン17に供給されて、アルカリ水溶液による中和が行われる。このとき、中和物中のAI濃度は10~80質量%、好ましくは60~80質量%、さらに好ましくは62~75質量%とされる。図2に示した条件例においては、AI濃度は70質量%である。AI濃度10~60質量%の範囲においては、低濃度の範囲では製造効率が低いと中和物の粘度が低く、高濃度の範囲では中和物の粘度が高くなる傾向がある。60~80質量%の範囲においては、粘度が適度に低く、ハンドリングと製造効率の観点から好ましい。

【0035】

アルカリ水溶液としては、例えばアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニア、エタノールアミンの水溶液が用いられる。アルカリ水溶液の濃度は50質量%以下、さらに好ましくは15~50質量%程度とされる。15質量%未満の場合は、中和物のAI濃度を60~80質量%の範囲に調整することが困難となる場合がある。この例においては、アルカリ水溶液の濃度は34質量%とされている。また、スルホン化物に加える中和物(予備中和物)は、スルホン化物とこれに添加するアルカリ水溶液との合計の5~25倍質量、好ましくは10~20倍質量とされる。5倍質量未満の場合は副生物の抑制効果が小さく、25倍質量を

超えると製造効率が低下する。この例においては20倍質量に設定されている。

【0036】


上述のように、中和工程において、中和物の粘度は、低級アルコールの残存によってさらに低下せしめられる。これにより、特に反応初期にスルホン化物の一部が局所的に高濃度のアルカリ水溶液と接触することによる α -スルホ脂肪酸ジアルカリ塩の副生を抑制することができる。また、低級アルコールの存在により、副生物の生成を抑制することができる。なお、中和温度は30～140℃、好ましくは50～140℃、さらに好ましくは30～70℃、中和時間は10～60分間とされる。また、中和工程は、スルホン化物と中和物とアルカリ水溶液との混合物のpHが、酸性あるいは弱いアルカリ性の範囲（pH4～9）で行われると好ましい。強アルカリ性の場合、エステル結合が切断されやすくなる可能性がある。本発明の中和工程は、アルカリ水溶液を用いる以外に、スルホン酸を固体の金属炭酸塩又は炭酸水素塩と反応させて行うこともできる。特に、固体の金属炭酸塩（濃厚ソーダ灰）による中和は、他の塩基よりも安価であり好ましい。また、固体の金属炭酸塩で中和を行うと、反応混合物中の水分が少なくなり、強アルカリとならない。また、中和時の中和熱が金属水酸化物の場合よりも低いため、有利である。金属炭酸塩又は炭酸水素塩としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム等を例示することができ、無水塩、水和塩、又はこれらの混合物等を用いることができる。この例においては70℃、20分に設定されている。

【0037】

また、中和工程の前又は後に、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の色調をさらに白色に近い色に改善するための処理を行うことが好ましい。色調を改善する処理としては、漂白剤を用いた漂白処理等が挙げられ、好ましくは中和工程後に行われる。

【0038】

漂白剤としては、例えば過酸化水素、次亜塩素酸塩等の水溶液が用いられる。これらはAIに対して純分で0.1～10質量%、好ましくは0.1～5質量%用いられる。前記水溶液の過酸化水素濃度、又は次亜塩素酸塩濃度は特に限定し



ない。この例においてはA I に対して純分で1.0質量%に設定されている。この例においては中和物を漂白する。その結果、従来のようにスルホン化物のエステル化と同時に行うよりも、中和物が安定で、かつエステル化反応との相互作用もないため、副反応がおこりにくい。また、漂白剤の消費量が少ないため、漂白剤の使用量を従来よりも少なくすることができる。この例においては純分で1.0質量% (対A I) の過酸化水素の添加量が設定されている。また、漂白剤混合済みの中和物 (予備漂白物) は、未漂白の中和物に対して5~30倍質量混合される。5倍質量未満の場合は副生物の抑制効果が小さく、30倍質量を超えると製造効率が低下する場合がある。

【0039】

なお、漂白温度は、過酸化水素を用いる場合は50~140℃、好ましくは60~120℃、次亜塩素酸を用いる場合は30~80℃とされる。漂白剤混合ライン21と漂白ライン23における合計の反応時間は30~360分程度である。この例においては80℃、3時間に設定されている。また、漂白工程におけるpHは4~9が好ましい。


【0040】

また、図2の装置図には示されていないが、中和工程と漂白剤による漂白工程との間に加熱処理を行うと、さらにパウダー等の色調を改善することができる。すなわち、中和物を80℃以上、好ましくは80~170℃に加熱して、0.5時間~7日間、好ましくは1時間~5日間、さらに好ましくは2~24時間保持する。

【0041】

(2) 得られたペーストを熟成する第1熟成工程

α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩含有ペーストは、漂白タンク25に移送され、さらに第1熟成工程を経ることにより色調の良好なペーストを得ることができる。熟成とは、所定温度で所定時間保持することをいう。熟成温度は好適には60~90℃、好ましくは70~80℃であり、熟成時間好適には1~48時間、好ましくは2~10時間である。熟成温度が60℃未満又は熟成時間が1時間未満であると、ペーストの色調が改善されない場合があり、熟成温度が90℃



又は熟成時間が48時間を超えると、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩が加水分解する場合がある。以上の操作により、パウダー、フレーク又はペレットの原料である α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩含有ペーストを得ることができる。

【0042】

(3) 熟成後のペーストを含有水分10質量%以下のフレークもしくはペレットにする工程、又は熟成後のペーストを含有水分10質量%以下のフレークもしくはペレットにし、得られたフレークもしくはペレットを平均粒径100~1500 μm のパウダーに粉碎する工程

【0043】

上記方法にて得られた α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩含有ペーストを含有水分10質量%以下まで濃縮しフレーク化又はペレット化する。濃縮のための装置及び方法は特に限定されるものではないが、以下の装置が例として挙げられる。大気開放型の混合機（縦型ニーダー、リボンミキサー等）により、70~120℃の温度で1~15時間攪拌して濃縮する方法や、薄膜蒸発機（エバオレータ；桜製作所製、エクセバ；神鋼パンテック社製、コントロ；日立製作所製等）や減圧した蒸発缶でフラッシュ濃縮をするSVC濃縮機（佐久間製作所製）を用いて真空蒸発により濃縮を行う方法等があり、ドラム式濃縮機（CDドライヤー；西村鉄鋼所製等）、セルフクリーニング型濃縮機（SCプロセッサー；栗本鉄鋼所製等）、カスタムドライヤー（大川原製作所製）等を用いることも可能である。本発明に用いる濃縮機としては、生産効率を考えると真空蒸発により濃縮を行う薄膜蒸発機やフラッシュ濃縮機が好ましい。

【0044】

薄膜蒸発機での一般的な蒸発法は以下の通りである。 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩含有ペーストを攪拌翼（ブレード状、パドル状等）の付いた減圧下の円筒状ケーシング内に導入し、攪拌翼の遠心力により伝熱面に沿ってペーストを強制的に薄膜化する。この時、壁ジャケット内の熱媒体からの伝熱と攪拌熱により低沸点成分や水分が蒸発する。蒸発水分量の調整は原料ペーストの添加速度、攪拌羽根の回転数及び先端周速、壁面と羽根先端とのクリアランス、濃縮機内



部の真空度、ジャケット温度を操作して行う。好ましい攪拌羽根の先端周速は5～30 m/s、より好ましくは5～25 m/sである。先端周速が5 m/s未満であると壁面に存在する濃縮ペーストの薄膜化と液交換が円滑に行われず、一方、30 m/sを超えるとペーストとの摩擦熱が発生し、得られる濃縮品の温度が上昇してしまう場合がある。また、それとともに濃縮機への機械負荷が大きくなる場合がある。

【0045】

前記壁面と羽根先端のクリアランスは、好ましくは0.5～5 mm、より好ましくは1～4 mm、最も好ましくは1～3 mmとする。0.5 mm未満であると大量生産を想定した実機サイズでは機械的に安定運転が困難であるし、一方、5 mmを超えると濃縮ペーストの薄膜化と液交換が円滑に行われない場合がある。

【0046】


濃縮機内部真空度は、好ましくは0.0040～0.080 MPa、より好ましくは0.0040～0.067 MPaである。0.0040 MPa未満では濃縮品粘度が高い場合、濃縮機からの排出が困難となる場合がある。一方、0.080 MPaを超えてしまうと濃縮品の温度が高くなり、蒸発効率が低下する場合がある。

【0047】

前記濃縮機のサイズとしては特に限定されないが、例えば円筒状ケーシング内部径が0.2～1.0 m、伝熱部の長さが0.5～10 m、該伝熱部の面積が0.2～126 m²のサイズを用いることが多い。濃縮機内の伝面での滞留時間は0.15秒～3分が好ましい。より好ましくは0.3秒～3分とする。

【0048】

また、フラッシュ濃縮の方法は以下の通りである。フラッシュ濃縮は、真空系により、加熱された α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩含有ペーストよりも減圧されたフラッシュ蒸発缶内に加熱ペーストを噴射することにより、固形分と水分とを分離するののものであり、濃縮・乾燥された高濃度 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩含有ペーストが回収される。フラッシュ蒸発では、液体が温度・圧力の高い雰囲気から、圧力の低い減圧されたフラッシュ蒸発缶内に導入されると



、その圧力における飽和温度まで液温が下がり、瞬間的に蒸発が起こる。フラッシュ蒸発缶内の圧力は0.0010～0.080 MPaが好ましく、フラッシュ蒸発缶の内部圧力、加熱器のジャケット温度、流量を調節することにより、濃縮品水分を制御する。

【0049】

濃縮により水分含有量が10質量%以下とされた濃縮物は一般に高粘性のペースト状であるが、濃縮直後の温度は通常70℃を超える高温であり、高濃度 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩含有ペーストの物性からこのような高温では付着性が強くなるため、即座に粉碎機等による粉碎を行うことは不可能である。

【0050】

そこで本発明では、粉碎、フレーク化又はペレット化のような後処理に先立って冷却工程を施すことが好ましく、この処理により十分処理が可能な低付着性とすることができる。この冷却温度は20～70℃であり、好ましくは20～60℃である。

【0051】

冷却のための装置及び方法は特に限定されるものではないが、以下の装置が挙げられる。空冷却やベルト式真空冷却機（ベルマックス；大川原製作所製、スチールベルト式冷却装置；サンドビック社製等）を用いて行うことができる。特に、冷却した後に直接フレーク化する装置としては、ドラム式冷却機（ドラムフレイカー；楠木機械製作所製、ダブルドラムドライヤー；カンソー社製等）がより効率的である。上述のように、濃縮された高濃度 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル含有ペーストを冷却と同時にフレーク状の状態を得ることもできるし、又は濃縮・冷却後にペレッターでペレット化してもよい。

【0052】

必要に応じて、上述で得られたフレーク又はペレットを破碎造粒機により粉碎し、希望の平均粒径のパウダーに調製することも可能である。破碎造粒機としては、周知の破碎機、粉碎機を使用できるが、特に好ましい装置について以下に例示する。

【0053】



一般に、内部に回転体とスクリーンを装着した破碎造粒機、好ましくは、ハンマーミル、アトマイザー、パルペライザー等の衝撃式破碎機、カッターミル、フェザーミル等の切断・剪断式破碎機等が挙げられる。具体的には、フィッツミル〔ホソカワミクロン（株）製〕、スピードミル〔岡田精工（株）製〕、破碎式造粒機パワーミル〔（株）ダルトン製〕、アトマイザー〔不二パウダル（株）製〕、パルペライザー〔ホソカワミクロン（株）製〕、コミニューター〔不二パウダル（株）製〕が挙げられる。

【0054】

破碎機としては、特に形式は問わないが、解破室内に回転解砕刃を有し、回転解砕刃により粉碎し、粉碎された高濃度 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩含有粒子を所定穴径のスクリーンから排出するもの等が好適に用いられる。また、一般的には破碎熱により破碎物が軟化して破碎機に付着することを防止するために、破碎機内へ冷風を導入することが好ましい。冷風温度は $5 \sim 30^{\circ}\text{C}$ が適当であり、好ましくは $10 \sim 25^{\circ}\text{C}$ である。さらに、破碎に際しては、破碎助剤を添加することが好ましく、破碎助剤は一般に粉碎助剤（grinding aid）として知られており、粉碎機中に少量添加することにより、粉碎動力の低減、粉碎粒度の改善、粉碎製品の性状の改善等の作用を有する。具体的には、後述する無機粉体が挙げられる。

【0055】

スクリーンは、金網タイプ、ヘリンボンタイプ、パンチングメタルタイプ等特に限定されないが、スクリーンの強度、破碎物の形状を考慮すると、パンチングメタルが好ましい。

【0056】

破碎機として前述のハンマーやカッターを用いるが、衝撃破碎による微粉の発生を避けるため、カッタータイプが好ましい。ただし、長時間の運転で、カッターの刃が摩耗するのを防ぐため、ステライトやタングステンカーバイト等による処理が好ましい。

【0057】

破碎物（パウダー）の平均粒径は、 $100 \sim 1500 \mu\text{m}$ であり、 $200 \sim 8$



00 μm が好ましい。粒径が大きいと洗濯中での溶解性が遅くなり、布付着、洗浄力低下の問題が生じる場合があり、一方、小さいと微粉の増加による発塵量の増大と破碎収率の低下、流動性の悪化につながる場合がある。嵩比重は一般的に0.2~1.4 g/mLであり、好ましくは0.3~1.0 g/mL、さらに好ましくは0.4~0.8 g/mLである。

【0058】

(4) パウダー、フレーク又はペレットを熟成する第2熟成工程

上述の方法により得られた α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を高濃度含有するパウダー、フレーク又はペレットの製造方法における次の工程は熟成する工程である。

【0059】

前述同様、熟成とは所定温度で所定時間保持することをいう。本発明の第2熟成工程は、得られたパウダー、フレーク又はペレットを所定荷重範囲で静置するものであり、その後、貯蔵中やあるいは製品とした時に粉体が固化あるいは流動性の劣化が生じない状態までするものである。熟成温度は5~60℃、特に10~45℃が好ましく、5℃未満であると α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の結晶化が進行しない場合があり、60℃を超えると物性の劣化により固化してしまう場合がある。熟成時間は、10分以上、好ましくは30分以上、特に好ましくは60分以上であり、10分未満であると α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の結晶化の進行が十分でなく、その後、サイロ等の大型貯蔵槽での固化や製品にした時の固化の原因となる。また、荷重は好適には120 g/cm²以下、好ましくは60 g/cm²以下であり、120 g/cm²を超えてしまうと粉体固化の原因となる。熟成時間の上限、及び熟成荷重の下限はともに制限されない。

【0060】

さらに、得られたパウダー、フレーク又はペレットに平均粒径0.1~100 μm 好ましくは0.5~50 μm 、より好ましくは0.5~30 μm の無機粉体の1種単独で又は2種以上を1~40質量%、好ましくは1~30質量%、より好ましくは1~20質量%で混合すると粉体物性改善に効果的である。無機粉体の平均粒径が0.1 μm 未満であると、発塵性が悪化してしまう場合があり、1



00 μm を超えてしまうと貯蔵時の分級による混合粉体の不均一化が生じてしまう場合がある。また、混合量が1質量%未満であるとフレーク又はペレットが付着による合一を起こしてしまい、一方、40質量%を超えてしまうと混合粉体の流動性に問題が生じる。ここで混合する無機粉体は、得られたフレーク又はペレットにそのまま混合してもよく、またフレーク又はペレットの粉碎時あるいは粉碎後に混合してもよい。フレーク又はペレット、あるいは粉碎後のパウダーに混合するための装置としては、乾式混合に使用する装置であればこれらに限定されるものではない。具体例としては、水平円筒型混合機、V型混合機、攪拌造粒装置が挙げられる。

【0061】

無機粉体としては、水溶性及び水不溶性いずれでもよく、以下に具体例を示すが、上述平均粒径の物質であれば特に限定されない。ステアリン酸塩、A型ゼオライト等のアルミノ珪酸塩、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、アルカリ土類金属炭酸塩、非晶質シリカ、ホワイトカーボン、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム等のケイ酸塩、タルク、ベントナイト等の粘土鉱物、二酸化珪素、二酸化チタン、微粉碎された炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、トリポリリン酸ナトリウム等がある。

【0062】

本発明の製造方法により得られた α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩含有フレーク又はペレットは、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の結晶化が進行した後に粉碎して使用することも可能である。この場合、粉碎時の粉碎機付着、あるいは粉碎後の粉体物性改善剤として、上述した平均粒径0.1~100 μm 好ましくは0.5~50 μm 、より好ましくは0.5~30 μm の無機粉体の1種単独又は2種以上を混合又はコーティングすることが可能である。

【0063】

得られたパウダーの発塵が問題となる場合は、ノニオン界面活性剤等を少量噴霧することがある。これにより発塵の原因となる微粉の飛散を防ぐため、発塵を抑制できる。

【0064】



本発明は、上記の製造方法で製造されたパウダー、フレーク又はペレットを、粉体混合、捏和・破碎、及び攪拌造粒から選ばれる方法により、第1洗剤成分と混合又は造粒することを特徴とする粒状洗剤の製造方法である。

【0065】

第1洗剤成分とは、上記の製造方法で製造されたパウダー、フレーク又はペレットと混合又は造粒する洗剤成分をいい、第1洗剤成分としては、洗浄成分、漂白成分、製造性、粉体物性を向上させる成分等、一般に洗剤に用いられるものであれば特に限定されない。本発明の粒状洗剤に用いることができる洗剤成分としては、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、キレート剤（ゼオライト、有機ビルダー等）、中性無機ビルダー、アルカリ無機ビルダー、再汚染防止剤、粘度調整剤、柔軟付与剤、還元剤、漂白剤、漂白活性化剤、蛍光増白剤、香料、酵素、色素、表面改質剤、抑泡剤、酸化防止剤、水等が挙げられる。

【0066】

洗剤に含まれる第1洗剤成分の形態は特に限定されず、上記洗剤成分等の原料をそのまま用いてもよいし、洗剤粒子にして用いてもよい。洗剤粒子は、上記洗剤成分中の洗浄に寄与する成分を含む粒子であれば特に限定されず、特に界面活性剤、アルカリビルダー及びキレート剤のいずれも含むものが好ましい。洗剤中における α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を高濃度含有するパウダー、フレーク又はペレットと洗剤成分の配合比は、96:4~4:96が好ましく、60:40~5:95、特に30:70~10:90が好ましい。

【0067】

粒状洗剤は、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を高濃度含有するパウダー、フレーク又はペレットと、洗剤成分を粉体混合、捏和・破碎、及び攪拌造粒から選ばれる方法により得られるものである。

【0068】

粉体混合の場合、固体混合可能な装置に α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を高濃度含有するパウダー、第1洗剤成分、特に粒状洗剤成分を投入し、混合温度5~60℃、好ましくは10~50℃で、0.5秒以上、好ましくは5秒以上



、特に好ましくは30秒以上混合する。混合時間の上限は特に限定されない。粉体混合に使用する装置としては、特に限定されないが、水平円筒型混合機、V型混合機、攪拌造粒装置が好ましい。

【0069】

捏和・破碎の場合は、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を高濃度含有するパウダー、フレーク又はペレットと第1洗剤成分を、連続式ニーダー（KRCニーダー；栗本鉄工所製）やバッチ式ニーダー（縦型ニーダー；ダルトン社製）等に投入し塊状物とした後に、フィッツミル（ホソカワミクロン製）、スピードミル（岡田精工製）等の粉碎機により破碎し、洗剤粒子とする。粉碎の際には、ゼオライト、炭酸ナトリウム、ホワイカーボン等の微細な無機粒子を添加することにより粉碎機付着を防ぐことができる。

【0070】


攪拌造粒の場合は、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を高濃度含有するパウダー、フレーク又はペレットと洗剤成分を、レーディゲミキサー（マツボー社製）、シュギーミキサー（パウレック製）、ハイスピードミキサー（深江工業社製）、プローシェアーミキサ（大平洋機工（株）製）等の攪拌造粒機により造粒し、必要に応じて粉碎や篩を用いて整粒して洗剤粒子を得ることができる。

【0071】

また、本発明は上記の製造方法により製造されたパウダー、フレーク又はペレットを第1洗剤成分とともに混合して水分20～50質量%のスラリーを調製し、このスラリーを噴霧乾燥する粒状洗剤の製造方法である。この場合、粒状洗剤中における α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を含有するパウダー、フレーク又はペレットと第1洗剤成分の配合比は、96：4～4：96が好ましく、さらに60：40～5：95、特に30：70～10：90が好ましい。

【0072】

第1洗剤成分は上述したものと同様のものを用いることができる。混合する添加順序については特に限定されないが、LAS-H、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩、アルカリビルダー又はゼオライトが含まれる場合は、LAS-Hを中和した後のスラリーにアルカリビルダー、又はゼオライトを添加し、その後 α



ースルホ脂肪酸アルキルエステル塩を添加することが好ましい。また、スラリー水分は20～50質量%が好ましく、35～45質量%がより好ましい。この様にして得られた洗剤スラリーは50～90℃、好ましくは55～80℃に保温される。

【0073】

このスラリーを、微粒化装置を用いて乾燥塔へ噴霧する。微粒化装置としては、加圧噴霧ノズル、2流体噴霧ノズル、回転円盤式いずれの形態でも構わないが、乾燥粉の平均粒径が100～700 μ m、好ましくは150～500 μ mであることから、微粒化装置としては加圧噴霧ノズルが好ましい。乾燥塔へは高温ガス、好適には150～350℃、好ましくは200～280℃のガスが導入され、微粒化されたスラリーを乾燥することにより噴霧乾燥粒子が得られる。得られた噴霧乾燥粉の温度が高い場合は流動性の悪化、付着等の問題が生じる可能性があるので、冷風の導入や無機微粒子の導入により、改善を図ることができる。

【0074】

さらに、本発明は上記製造方法により製造された粒状洗剤を、さらに、粉体混合、捏和・破碎、及び攪拌造粒から選ばれる方法により、第2洗剤成分と混合又は造粒することを特徴とする粒状洗剤の製造方法である。第2洗剤成分は、上記の製造方法で製造されたパウダー等と第1洗剤成分と混合又は造粒して得られる粒状洗剤とさらに混合する洗剤成分をいい、第2洗剤成分は第1洗剤成分と同じ成分であっても異なる成分であってもよい。


【0075】

粉体混合、捏和・破碎、及び攪拌造粒については上述した通りである。噴霧乾燥粒子と洗剤成分の配合比は、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の純分が4～90質量%、好ましくは5～54質量%、さらに好ましくは9～27質量%になるように配合されることが好ましい。

【0076】

【発明の効果】

本発明によれば、貯蔵時の粉体物性（加圧固化性、流動性）に優れ、かつ粉体色調や臭気をも改善した α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を高濃度含有する



パウダー、フレーク又はペレットの製造方法、この製造方法で得られたパウダー、フレーク又はペレットを用い粒状洗剤の製造方法を得ることができる。

【0077】**【実施例】**

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記の例において特に明記のない場合は、「%」は質量%を示す。

【0078】**[実施例1～3]**

(1) α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩含有ペーストの調製

(スルホン化工程)

図3に示した反応器にてスルホン化を行った。

装置は、200L容量、ジャケット冷却、攪拌機3付きのSUS316L製であって、循環ライン7によって反応温度をコントロールするようになっているものを用いた。まず、原料脂肪酸メチルエステル80kgを反応槽1に仕込み、良く攪拌しながら着色抑制剤として微粉芒硝を脂肪酸メチルエステルに対して5%添加した。さらに攪拌を続けながら、反応温度80℃、循環ライン7における循環量を80L/minで、窒素ガスで8容量%に希釈したSO₃ガス（スルホン化ガス）102m³（原料メチルエステルに対して1.2倍モル）をリングスパージャーにて1時間かけて等速で吹き込んだ。さらに80℃に保ちながら30分間熟成を行った。

【0079】

(エステル化工程)

エステル化反応槽10としてジャケット付3段攪拌槽式のものを用いた。また、低級アルコールとしてメタノールを4.5kg/hrで供給し、スルホン化物に対して4質量%になるように制御してエステル化を行った。エステル化の反応速度は80℃、熟成時間は30分であった。

【0080】

(中和工程)

ついで、エステル化反応槽 10 から抜き出したスルホン化物を、中和ライン 17 に 117 kg/hr で連続的に供給した。中和方式は、特開 2001-64248 号公報記載の中和方式を採用し、プレミキサー 14 と中和ミキサー 15 との間に、34 質量%の水酸化ナトリウム水溶液を 46.6 kg/hr の速度で定量的にフィードし、連続的に中和するようにした。そして、予めスルホン化物をプレミキサー 14 で予備中和物と完全に混合した後、水酸化ナトリウム水溶液と混合して中和物とするようにした。ループを循環する予備中和物の量は、スルホン化物と、添加するアルカリ水溶液との合計の 20 倍量とした。また、中和温度はループ回路の熱交換器 20 中の水温を調節することにより、 70°C に制御した。中和物の滞留時間は 20 分であった。なお、図 2 には示されていないが、循環ループの中に pH 制御システムを設置し、水酸化ナトリウム水溶液の供給速度を調節するフォードバックコントローラーにより、水酸化ナトリウム水溶液の供給速度（供給量）を制御した。循環ループの管内圧力は 4 kg/cm^2 であった。得られた中和物の pH は 6.5 であった。

【0081】

（漂白工程）

ついで、この中和物を漂白剤混合ライン 21 に 164 kg/hr の供給速度で供給した。漂白剤混合ライン 21 は熱交換器 20 を有する循環ライン 22 を備えた循環ループ方式とした。そして、35%過酸化水素水を 6.6 kg/hr （A-I に対して純分で 1.0%）で供給し、循環ライン 22 からの漂白混合済み中和物（予備漂白物）と十分に混合する。ループ循環量は、予備漂白物に新たに加えられる中和物の 15 倍量であり、循環ループ管内圧力は 4 kg/cm^2 であった。また、循環ループの温度は、熱交換器 20 によって 80°C に調節し、循環ループの滞留時間は 10 分であった。ついで、流通管方式の漂白ライン 23 に導入して漂白を進行させた。なお、漂白ライン 23 はジャケット付き二重管で、温度、圧力調節が可能なものであった。漂白剤混合物の流れはピストンフローで、圧力 4 kg/cm^2 、温度 80°C に調節し、滞留時間は 180 分であった。

【0082】

（2）第 1 熟成工程

ついで、漂白タンク 25 に移送され、表 1 の条件で熟成して、パウダー及びフレークの原料である α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩含有ペーストとした。得られた生成物の AI 濃度は表 1 に示した。

【0083】

(3) α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩含有パウダー又はフレークの調製 (濃縮工程)

上述で得られた α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩含有ペーストを回転数 1060 rpm、羽根先端速度約 11 m/sec で回転している真空薄膜蒸発機エクセバ (伝熱面: 0.5 m²、内径: 205 mm、伝熱面と羽根先端とのクリアランス: 2~4 mm、神鋼パンテック (株) 製) に 50~90 kg/hr で導入し、内壁加熱温度 120~140℃、真空度 0.007~0.014 MPa にて濃縮を行った。得られた濃縮品の温度は 70~90℃、水分は表 1 に示す。ついで、この濃縮品をドラムフレーカー ((株) 楠木機械製作所製) を用いて、20~30℃まで冷却し、高濃度 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩含有フレークを得た。

【0084】


(粉碎)

前記濃縮工程で得られた高濃度 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩含有フレークと表 2 記載の無機粉体のうち所定の半量を、2 段直列に配列したフィッツミル (ホソカワミクロン (株) 製、DKA-3 型、1 段目スクリーン径 8 mm ϕ 、2 段目スクリーン径: 3.5 mm ϕ 、ブレード回転数 1 段目: 4700 rpm、2 段目: 2820 rpm) に 15℃の冷風とともに導入し (風速: 16 m/s、気/固比: 2.0 m³/kg)、処理速度 100 kg/hr で破碎して粒子にした。その後、破碎した粒子 23 kg と残りの無機粉体とともにプローシェアーミキサ (大平洋機工 (株) 製、WB-75 型) に投入し、主軸回転数 143 rpm、チョッパー回転数 4385 rpm にて 3 分間混合した。

【0085】

(4) 第 2 熟成工程

さらに表 1 の条件で熟成を行い、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を高濃



度含有するパウダーを得た。得られたパウダーの性状を表 1 に示す。

なお、性状の評価方法及び使用原料については後述する。

【0 0 8 6】

〔実施例 4 ～ 6〕

槽型反応器（反応槽 1）にかわって、図 4 に示した管型気液混相流反応器（擬フィルム反応器）を用いてスルホン化反応を行った。導入部 3 6 はジャケット付、容量 1 0 0 m L の反応混合器を用いた。また、ジャケット付の反応管 4 1 としては、内径 1 3 . 8 m m のステンレス S U S 3 1 6 L からなる配管 2 m のものを 4 本並列させて用い、これらを内径 1 3 . 8 m m 、長さ 1 m の接続管 4 3 にて相互に接続した。攪拌槽 3 1 に、原料脂肪酸メチルエステルと、着色抑制剤として、芒硝（5 質量 % 対原料）を仕込み、5 0 ℃ に加熱して液相中に芒硝を均一に分散させ、ポンプ 3 2 を作動させて循環管 3 4 にて攪拌槽 3 1 にもどして混合性を増加させて固液混合相を調製した。このとき、抜き出し管 3 3 、循環管 3 4 及び供給管 3 5 の管内流速は 0 . 7 m / s e c 、配管内圧力 2 k g / c m ² であった。

【0 0 8 7】

ついで、この固液混合相を、原料導入管 3 9 から、安定に 1 2 8 g / m i n で導入部 3 6 に供給した。一方、スルホン化ガス導入管 3 8 から、実施例 1 ～ 3 と同様に、窒素ガスで 8 容量 % に希釈したスルホン化ガスを、0 . 3 m ³ / m i n で定量的に導入した。このとき、導入部 3 6 の温度は 8 0 ℃ 、反応管 4 1 中の固液混合相の温度は、ジャケットの冷水をコントロールすることにより、8 0 ℃ に調節した。また、反応管 4 1 内のガス速度は 3 0 m / s e c 、原料の環状液膜の平均厚さは 0 . 3 m m 、流速は 5 c m / s e c 、滞留時間は 6 0 秒であった。そして、スルホン化物と排ガスを回収部 4 5 で分離し、この後スルホン化物を、図 2 に示した槽型反応器 1 に導入し、反応温度を 8 0 ℃ に保ちながら 3 0 分間熟成を行った。その後、実施例 1 と同様にしてエステル化～漂白工程を行った。

【0 0 8 8】

〔実施例 7〕

実施例 1 の方法に従って、表 1 に示した割合で無機粉体を混合してフレークを

得た後、このフレークを表 1 記載の条件で熟成を行い、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩高濃度含有フレークを得た。得られたフレークの性状を表 1 に示す。

【0089】

[実施例 8]

実施例 7 で得られた α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩含有フレークを 2 段直列に配列したフィッツミル（ホソカワミクロン（株）製、DKA-3 型、1 段目スクリーン径 8 mm ϕ 、2 段目スクリーン径：3.5 mm ϕ 、ブレード回転数 1 段目：4700 rpm、2 段目：2820 rpm）に 15℃の冷風とともに導入し（風速：16 m/s、気/固比：2.0 m³/kg）、処理速度 100 kg/h r で破碎して α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を高濃度含有するパウダーを得た。得られたパウダーの性状を表 2 に示す。

【0090】

[実施例 9]


実施例 1 の α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩含有ペーストの調製法に従い調製した熟成後のペーストを、縦型攪拌混合機（ダルトン社製）を用いてジャケット温度 90℃の条件で 8 時間攪拌して水分を蒸発させた。得られた濃縮品をペレッタダブル（不二パウダル社製、EXDFJS-60）を用いて、直径約 10 mm、平均長さ 10～30 mm のペレットとし、その後ペレット 22 kg と表 1 記載の粉体所定量をプローシェアーミキサ（大平洋機工（株）製、WB-75 型）に投入し、主軸回転数 143 rpm、チョッパー回転数 4385 rpm にて 3 分間混合して高濃度 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩含有ペレットとした。

前記濃縮により得られたペレットを表 2 の条件で熟成を行い、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩高濃度含有ペレットを得た。得られたペレットの性状を表 2 に示す。

【0091】

[実施例 10]

実施例 9 で得られたペレットを 2 段直列に配列したフィッツミル（ホソカワミ



クロン (株) 製、DKA-3 型、1 段目スクリーン径 8 mm ϕ 、2 段目スクリーン径: 3.5 mm ϕ 、ブレード回転数 1 段目: 4700 rpm、2 段目: 2820 rpm) に 15℃ の冷風とともに導入し (風速: 16 m/s、気/固比: 2.0 m³/kg)、処理速度 190 kg/hr で破碎して α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を高濃度含有するパウダーを得た。得られたパウダーの性状を表 2 に示す。

【0092】**[実施例 11~14]**

実施例 1 記載の方法に従って、無機粉体として表 2 記載のものを混合し、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を高濃度含有するパウダーを得た。得られたパウダーの性状を表 2 に示す。

【0093】**[実施例 15]**

実施例 1 記載の方法に従って、無機粉体を混合せず、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を含有するパウダーを得た。得られたパウダーの性状を表 2 に示す。尚、方法に従う場合、使用するもの、量、温度及び時間等は表に基づくものとする。

【0094】**[比較例 1]**

実施例 1 記載の方法に従い、表 3 記載の性状の α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を高濃度含有するパウダーを得た。

【0095】**[比較例 2]**

実施例 1 記載の方法に従い、パウダーにした後の熟成を行わず、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を高濃度含有するパウダーを得た。得られたパウダーの性状を表 3 に示す。

【0096】**[比較例 3]**

実施例 1 記載の方法に従い、フレークにした後に熟成を行わず、 α -スルホ脂

脂肪酸アルキルエステル塩高濃度含有フレークを得た。得られたフレークの性状を表3に示す。

【0097】

[比較例4]

実施例9記載の方法に従い、ペレットにした後に熟成を行わず、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩高濃度含有ペレットを得た。得られたペレットの性状を表3に示す。

【0098】

[比較例5]

実施例9記載の方法に従い、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩含有ペーストを漂白タンクに移送した後、熟成をせずに濃縮し、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を高濃度含有するパウダーを得た。得られたパウダーの性状を表3に示す。

【0099】

【表 1】

	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
脂肪酸メチルエステル	①	②	③	①	②	③	①
ペースト熟成時間[hr]	8	3	24	10	5	15	8
ペースト熟成温度[°C]	80	70	90	70	90	60	80
ペースト中AI濃度[%]	68.0	69.6	71.4	62.5	66.0	68.1	66.1
濃縮品水分[%]	4.5	9.6	2.1	3.2	5.0	3.9	4.5
使用無機粉体	ZeO ^{*1}	硫酸K	炭酸Na ^{*2}	ZeO	WC ^{*4}	ZeO	ZeO
無機粉体平均粒径[μm]	1	20	20	1	3	1	1
無機粉体量 [%対最終製品(有り姿)]	10	10	10	5	3	10	25
フレーク熟成時間[min]	—	—	—	—	—	—	60
ペレット熟成時間[min]	—	—	—	—	—	—	—
パウダー熟成時間[min]	20	60	15	30	60	45	—
熟成温度[°C]	30	15	45	40	25	30	30
熟成時荷重[g/cm ²]	60	120	60	60	120	120	60
粉体形状	パウダー	パウダー	パウダー	パウダー	パウダー	パウダー	フレーク
平均粒径[μm]	510	1100	480	440	560	490	—
嵩密度[g/mL]	0.61	0.66	0.62	0.58	0.63	0.56	—
加圧固化性	○	○	○	○	○	○	○
安息角	○	○	○	△	○	○	—
粉体色調	○	○	△	○	○	△	—
臭気	○	○	○	○	○	○	○

* 1 ZeO : ゼオライト

* 2 炭酸Na : 炭酸ナトリウム①を粉砕したもの

* 3 トリポリ : トリポリリン酸ナトリウム

* 4 WC : ホワイトカーボン

【0100】

【表 2】

	実施例							
	8	9	10	11	12	13	14	15
脂肪酸メチルエステル	①	①	①	①	①	①	①	①
ペースト熟成時間[hr]	8	8	8	46	1	3	3	3
ペースト熟成温度[°C]	80	80	80	60	90	80	80	80
ペースト中AI濃度[%]	66.1	66.1	66.1	62.1	73.4	68.3	68.3	67.5
濃縮品水分[%]	4.5	5.9	5.9	3.1	6.8	2.3	2.3	3.1
使用無機粉体	ZeO	炭酸Na ①	炭酸Na ①	トリポリ TM 3	硫酸Na	ZeO	WC	—
無機粉体平均粒径[μm]	1	90	90	50	45	1	3	—
無機粉体量 [%対最終製品(有り姿)]	25	40	40	20	20	5	3	—
フレーク熟成時間[min]	60	—	—	—	—	—	—	—
ペレット熟成時間[min]	—	60	60	—	—	—	—	—
パウダー熟成時間[min]	—	—	—	60	60	60	60	60
熟成温度[°C]	30	30	30	25	25	25	25	25
熟成時荷重[g/cm ²]	60	30	30	60	60	60	60	60
粉体形状	パウダー	ペレット	パウダー	パウダー	パウダー	パウダー	パウダー	パウダー
平均粒径[μm]	200	—	530	480	580	530	520	500
嵩密度[g/mL]	0.43	—	0.54	0.52	0.56	0.55	0.56	0.58
加圧固化性	○	○	○	○	○	○	○	○
安息角	△	—	△	○	○	△	○	○
粉体色調	○	—	○	○	△	○	○	○
臭気	○	○	○	○	○	○	○	○

【0101】

【表 3】

	比較例				
	1	2	3	4	5
脂肪酸メチルエステル	①	①	①	①	①
ペースト熟成時間[hr]	3	3	3	3	—
ペースト熟成温度[°C]	80	80	80	80	—
ペースト中AI濃度[%]	70.1	70.1	70.1	70.1	70.1
濃縮品水分[%]	15.3	8.0	8.0	8.0	4.5
使用無機粉体	ZeO	ZeO	ZeO	ZeO	ZeO
無機粉体平均粒径[μm]	1	1	1	1	1
無機粉体量 [%対最終製品(有り姿)]	30	20	20	20	20
フレーク熟成時間[min]	—	—	—	—	—
ペレット熟成時間[min]	—	—	—	—	—
パウダー熟成時間[min]	60	—	—	—	60
熟成温度[°C]	45	—	—	—	30
熟成時荷重[g/cm ²]	60	60	60	60	60
粉体形状	パウダー	パウダー	フレーク	ペレット	パウダー
平均粒径[μm]	490	580	—	—	520
嵩密度[g/mL]	0.61	0.66	—	—	0.60
加圧固化性	×	×	×	×	○
安息角	△	○	—	—	○
粉体色調	○	○	—	—	×
臭気	○	○	○	○	×

【0102】

【実施例 16】

下記乾燥粒子組成に示す組成に従ってコーティングで用いるゼオライトを除いた原料を所定の比率で配合し、水分40%、温度70℃のスラリーを調製した。なお、LAS-KはLAS-HとKOHを投入し、スラリー中でLAS-Kを生成した。

スラリーはプランジャーポンプにより乾燥塔（直径2m、有効長さ5m）上部まで移送し、その後加圧ノズルにより塔内に圧力30kg/cm²で噴霧し乾燥した。乾燥塔内の温度は熱風入口部の温度で260℃、運転中の排風温度は100℃であった。塔底より得られた粉体とゼオライトを混合し、噴霧乾燥粒子を得た。

【0103】

この噴霧乾燥粒子、ノニオン界面活性剤及び水を、88.44:3.33:0

． 89（有り姿質量比）の比率でKRCニーダー（栗本鉄工所製、S-4型）に導入し、温度65℃の捏和混練物を得た。能力は捏和混練物として180kg/hrであった。ついで、捏和混練物をペレッター（不二パウダル社製、EXDFJS-60、ダイス孔径10mmφ）に投入し、直径10mmφ、平均長さ10～30mmのペレット状固形物の形成した。

得られたペレット状固形洗剤とゼオライトを、92.67:4.00（有り姿質量比）の比率で15℃の冷風とともに3段直列に配置したフィッツミル（ホソカワミクロン（株）製、DKA-3型、1段目スクリーン径:12mmφ、2段目スクリーン径:6mmφ、3段目スクリーン径:2.3mmφ、回転数全段4700rpm）に投入し、処理速度188kg/hrで粉碎した。

得られた粉碎粒子を水平円筒転動ドラム（Fr数0.14、直径0.70m、長さ1.40m、傾斜角3°、厚さ1mm×高さ50mm×長さ350mmの邪魔板15枚付き）にゼオライトとともに連続投入、内部でノニオン界面活性剤を噴霧し、洗剤粒子を得た。なお、水平円筒転動ドラムに投入する粉碎品、ゼオライト、噴霧ノニオン界面活性剤の有り姿質量比は96.67:3.00:0.33であった。得られた洗剤粒子と実施例1で得られたα-スルホ脂肪酸アルキルエステル塩含有パウダーを86.85:13.15（有り姿質量比）の比率でレディゲミキサー（株）マツボー製、M-20型）に投入し（充填率30容量%）、主軸回転数150rpm（チョッパーは停止）にて混合し最終製品を得た。最終製品の組成と性状を下記に示す

【0104】

実施例16 乾燥粒子組成（下記表中の数字は純分の質量%）

LAS-K	17.00
AOS-K	9.00
石けん	5.50
ゼオライト（スラリーに配合）	21.00
ゼオライト（コーティング）	2.00
炭酸カリウム	11.00
炭酸ナトリウム②	24.00

水分	7.00
その他少量成分	バランス
合計	100.00

【0105】

実施例16 製品組成 (下記表中の数字は純分の質量%)

α -スルホ脂肪酸アルキルエステルNa	10.00
LAS-K	13.06
AOS-K	6.91
石けん	4.22
ゼオライト	23.58
ノニオン界面活性剤	2.67
炭酸カリウム	8.45
炭酸ナトリウム②	18.43
水	7.59
その他少量成分	バランス
合計	100.00

性状

平均粒径 (μm)	560
安息角	○
加圧固化性	○

【0106】

[実施例17]

下記噴霧乾燥粒子組成に示した原料のうち、ゼオライトを除いた原料を所定の比率で配合し、水分40%、温度70℃のスラリーを調製した。なお、LAS-NaはLAS-HとNaOHを投入し、スラリー中でLAS-Naを生成した。

スラリーはプランジャーポンプにより乾燥塔 (直径2m、有効長さ5m) 上部まで移送し、その後加圧ノズルより塔内に圧力30kg/cm²で噴霧し乾燥した。乾燥塔内の温度は熱風入口部の温度で260℃、運転中の排風温度は100℃であった。塔底より得られた粉体とゼオライトを混合し噴霧乾燥粒子を得た。

得られた噴霧乾燥粒子に実施例 1 で得られた α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩高濃度含有パウダーを 73.70 : 26.30 (有り姿質量比) の比率でレディゲミキサー (株) マツボー製、M-20 型) に投入し (充填率 30 容量%)、主軸回転数 150 rpm (チョッパーは停止) にて混合し、最終製品を得た。最終製品の組成と性状を下記に示す。

【0107】

実施例 17 噴霧乾燥粒子組成 (表中の数字は純分の質量%)

LAS-Na	17.85
AOS-K	3.96
炭酸ナトリウム②	21.80
炭酸カルシウム	4.95
トリポリリン酸ナトリウム	14.85
ゼオライト (コーティング)	3.47
硫酸ナトリウム	24.73
水分	7.00
その他少量成分	バランス
合計	100.00

【0108】

実施例 17 製品組成 (表中の数字は純分の質量%)

α -スルホ脂肪酸アルキルエステル Na	20.00
LAS-Na	13.16
AOS-K	2.92
炭酸ナトリウム②	16.07
炭酸カルシウム	3.65
トリポリリン酸ナトリウム	10.94
ゼオライト	4.66
硫酸ナトリウム	18.23
水分	6.40
その他少量成分	バランス

合計	100.00
性状	
平均粒径 (μm)	330
安息角	○
加圧固化性	○

【0109】

[実施例18]

実施例1で得られた α -スルホ脂肪酸アルキルエステルNaがAIで10%になるように α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩高濃度含有パウダーとその他成分を下記表の割合でプローシェアーミキサ（大平洋機工（株）製、WB-75型）に投入し、主軸回転数162rpm、チョッパー回転数6000rpmにて5分間造粒した。さらに造粒された洗剤粒子とゼオライトの比率が93.64:5.25（有り姿質量比）になる量のゼオライトを投入し、1分間混合した。その後、得られた攪拌造粒品を水平円筒転動ドラム（Fr数0.14、直径0.70m、長さ1.40m、傾斜角3°、厚さ1mm×高さ50mm×長さ350mmの邪魔板15枚付き）に連続投入、内部でノニオン界面活性剤を噴霧し、2mm ϕ 篩上に残った粒子を取り除き、洗剤粒子とした。なお、水平円筒転動ドラムに投入する攪拌造粒品、噴霧ノニオン界面活性剤の有り姿質量比は98.89:1.11であった。得られた洗剤粒子の性状を下記表4に示す。

【0110】

[実施例19～21]

実施例1で得られた α -スルホ脂肪酸アルキルエステルNaが下記表4に示したAIになるように α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を含有するパウダーとその他成分を下記表4（ノニオン界面活性剤、石鹸は下記表4に示した形状のものを使用）の割合でKRCニーダー（栗本鉄工所製、S-4型）に導入し、温度60℃の捏和混練物を得た。能力は捏和混練物として150kg/hrであった。ついで、捏和混練物をペレッター（不二パウダル社製、EXDFJS-60、ダイス孔径10mm ϕ ）に投入し、直径10mm ϕ 、平均長さ10～30mmのペレット状固形物の形成した。

得られたペレット状固形洗剤とゼオライトを、91.76:5.25（有り姿質量比）の比率で15℃の冷風とともに3段直列に配置したフィッツミル（ホンカワミクロン（株）製、DKA-3型、1段目スクリーン径：6mmφ、2段目スクリーン径：4mmφ、3段目スクリーン径：2mmφ、ブレード回転数1段目：1880rpm、2段目：2350rpm、3段目：3760rpm）に投入し、処理速度160kg/hrで粉碎した。

得られた粉碎粒子を水平円筒転動ドラム（Fr数0.14、直径0.70m、長さ1.40m、傾斜角3°、厚さ1mm×高さ50mm×長さ350mmの邪魔板15枚付き）にゼオライトとともに連続投入、内部でノニオン界面活性剤を噴霧し、洗剤粒子を得た。なお、水平円筒転動ドラムに投入する粉碎品、ゼオライト、噴霧ノニオン界面活性剤の有り姿質量比は97.01:1.88:1.11であった。得られた洗剤粒子の性状を表4に示す。

【0111】

【表4】

製品組成(純分の質量%)		実施例			
		18	19	20	21
造粒方法		攪拌造粒	捏和・破碎造粒	捏和・破碎造粒	捏和・破碎造粒
αスルホ脂肪酸アルキルエステルNa		10.00	10.00	15.00	7.00
ノニオン界面活性剤		5.00	5.00	4.00	9.00
石けん		8.00	8.00	8.00	8.00
石けん/ノニオンの形態		①	①	②	③
ゼオライト		26.30	24.80	27.80	27.80
亜硫酸ナトリウム		1.50	1.00	1.00	1.00
炭酸カリウム		9.00	10.00	5.00	10.00
炭酸ナトリウム①		18.43	23.43	20.55	17.49
水		7.59	5.86	6.80	8.92
その他少量成分		バランス	バランス	バランス	バランス
合計		100	100	100	100
性状	平均粒径(μm)	450	430	520	460
	安息角	○	○	○	○
	加圧固化性	○	○	○	○

石けん/ノニオンの形態

- ①ノニオン界面活性剤：A I 9 0 % 水溶液、石けん：A I 9 3 % 粉粒体
 ②ノニオン界面活性剤／石けん＝3／8 混合物の濃縮品、水分 8 . 1 %
 ③ノニオン界面活性剤／石けん＝8／8 混合物の濃縮品、水分 1 8 . 8 %

【0112】

[実施例 2 2]

下記表に示す組成に従って原料を所定の比率で配合し、水分 4 0 %、温度 7 0 ℃のスラリーを調製した。なお、L A S - K は L A S - H と K O H を投入し、スラリー中で L A S - K を生成し、 α -スルホ脂肪酸メチルエステルは実施例 1 で得られたパウダーを使用した。

スラリーはプランジャーポンプにより乾燥塔（直径 2 m、有効長さ 5 m）上部まで移送し、その後加圧ノズルにより塔内に圧力 3 0 k g / c m²で噴霧し乾燥した。乾燥塔内の温度は熱風入口部の温度で 2 6 0 ℃、運転中の排風温度は 1 0 0 ℃であった。塔底より得られた粉体とゼオライトを混合し、温度 4 2 ℃、嵩密度は 0 . 3 9 k g / L の噴霧乾燥粒子を得た。得られた噴霧乾燥粒子の性状を下記に示す。

【0113】

実施例 2 2 噴霧乾燥粒子組成及び性状（表中の数字は純分の質量%）

α -スルホ脂肪酸アルキルエステル N a	1 1 . 7 5
L A S - K	9 . 4 0
石けん	1 0 . 5 8
マレイン酸／アクリル酸コポリマー N a	1 . 1 8
ゼオライト	1 8 . 0 0
ゼオライト（コーティング）	2 . 0 9
亜硫酸ナトリウム	1 . 7 6
炭酸カリウム	1 0 . 5 8
炭酸ナトリウム②	2 6 . 0 8
水分	4 . 5 0
その他少量成分	バランス
合計	1 0 0 . 0 0

性状

平均粒径 (μm)	330
安息角	○
加圧固化性	○

【0114】

[実施例 23]

実施例 22 で得られた噴霧乾燥粒子と、ノニオン界面活性剤及び水を、85.09 : 3.89 : 3.09 (有り姿質量比) の比率で KRC ニーダー (栗本鉄工所製、S-4 型) に導入し、温度 65℃ の捏和混練物を得た。能力は捏和混練物として 180 kg/hr であった。ついで、捏和混練物をペレッター (不二パウル社製、EXDFJS-60、ダイス孔径 10 mm ϕ) に投入し、直径 10 mm ϕ 、平均長さ 10 ~ 30 mm のペレット状固形物を形成した。

得られたペレット状固形洗剤とゼオライトを、92.07 : 5.50 (有り姿質量比) の比率で 15℃ の冷風とともに 3 段直列に配置したフィッツミル (ホソカワミクロン (株) 製、DKA-3 型、1 段目スクリーン径: 12 mm ϕ 、2 段目スクリーン径: 6 mm ϕ 、3 段目スクリーン径: 2.5 mm ϕ 、回転数全段 4700 rpm) に投入し、処理速度 190 kg/hr で粉砕した。

得られた粉砕粒子を水平円筒転動ドラム (Fr 数 0.14、直径 0.70 m、長さ 1.40 m、傾斜角 3°、厚さ 1 mm \times 高さ 50 mm \times 長さ 350 mm の邪魔板 15 枚付き) にゼオライトとともに連続投入、内部でノニオン界面活性剤を噴霧し、洗剤粒子を得た。なお、水平円筒転動ドラムに投入する粉砕品、ゼオライト、噴霧ノニオン界面活性剤の有り姿質量比は 97.57 : 1.88 : 0.55 であった。得られた洗剤粒子の性状を下記表に示した。

【0115】

実施例 23 製品組成 (純分の重量%) と性状

α -スルホ脂肪酸アルキルエステル Na	10.00
LAS-K	8.00
ノニオン界面活性剤	4.00
石けん	9.00

マレイン酸／アクリル酸コポリマーNa	1.00
ゼオライト	23.00
亜硫酸ナトリウム	1.50
炭酸カリウム	9.00
炭酸ナトリウム②	22.19
水分	8.10
その他少量成分	バランス
合計	100.00
性状	
平均粒径 (μm)	560
安息角	○
加圧固化性	○

【0116】

[実施例24]

実施例22で得られた噴霧乾燥粒子を、ノニオン界面活性剤及び水を、88.66:3.89:1.39（有り姿質量比）の比率でプローシェアーミキサ（大平洋機工（株）製、WB-75型）に投入し、主軸回転数162rpm、チョッパー回転数6000rpmにて5分間造粒した。さらに造粒された洗剤粒子とゼオライトの比率が93.94:5.50（有り姿質量比）になる量のゼオライトを投入し、1分間混合した。その後、得られた攪拌造粒品を水平円筒転動ドラム（Fr数0.14、直径0.70m、長さ1.40m、傾斜角3°、厚さ1mm×高さ50mm×長さ350mmの邪魔板15枚付き）に連続投入、内部でノニオン界面活性剤を噴霧し、2mmφ篩上に残った粒子を取り除き、洗剤粒子とした。なお、水平円筒転動ドラムに投入する攪拌造粒品、噴霧ノニオン界面活性剤の有り姿質量比は99.44:0.56であった。得られた洗剤粒子の性状を下記表に示す。

【0117】

実施例24 製品組成（純分の重量%）と性状

α -スルホ脂肪酸アルキルエステルNa	10.42
----------------------------	-------

L A S - K	8. 3 3
ノニオン界面活性剤	4. 0 0
石けん	9. 3 8
マレイン酸／アクリル酸コポリマー N a	1. 0 5
ゼオライト	2 2. 2 1
亜硫酸ナトリウム	1. 5 6
炭酸カリウム	9. 3 8
炭酸ナトリウム②	2 3. 1 2
水分	6. 3 7
その他少量成分	バランス
合計	1 0 0. 0 0
性状	
平均粒径 (μ m)	4 2 0
安息角	○
加圧固化性	○

【0118】

評価は下記方法で行った。

<評価方法>

(1) 固化性試験方法

45℃雰囲気、内径50mm、高さ50mmの円筒状のセルに試料を入れ、3kgの荷重で3分間静置して成形した後に、取り出して上部から荷重を加え、破壊する荷重を測定した。結果を下記評価基準で評価した。

<評価基準>

○・・・0～2kg

△・・・2～4kg

×・・・4kg以上

【0119】

(2) 粉体の流動性（安息角 θ ）測定方法

45℃の雰囲気、約20cmの高さからロートを通して試料を落とし、円錐

状堆積層を形成させ、底円の直径と高さから下記式に基づいて角度 θ を算出し、下記評価基準で評価した。

$\theta : \tan \theta = \text{高さ} / \text{底円の半径}$

<評価基準>

○・・・ $\theta \leq 50^\circ$

△・・・ $50^\circ < \theta \leq 65^\circ$

×・・・ $65^\circ < \theta$

【0120】

(3) 粉体色調の測定方法

粉体の色調は、 $500 \sim 710 \mu\text{m}$ で篩った粒子を $\Sigma 90 \text{ Color measuring system}$ (日本電色社製) でb値を測定した。b値の数値が大きい方が黄色に判定され、色差が1.0以上の場合、肉眼で差異を確認できる。結果を下記評価基準で評価した。

<評価基準>

○・・・b値<13

△・・・ $13 \leq \text{b値} < 16$

×・・・ $16 \leq \text{b値}$

【0121】

(4) 臭気の測定方法

口径30mmの30mLガラス容器に、得られた粉体を80容量%充填した後密閉し、 50°C で保存した。2週間経過後にガラス容器の蓋を開け、その臭いを下記評価基準に基づいて官能評価した。なお、不快臭を感じる場合をにおいが悪いと判断した。

<評価基準>

○・・・良好

△・・・少し悪い

×・・・極めて悪い

【0122】

<使用原料>

(1) 脂肪酸メチルエステル

原料となる脂肪酸メチルエステルは、パーム油をエステル化した脂肪酸メチルエステル（商品名：①、③Edenor ME PAMY（コグニス社製）、②パステルM-14とパステルM-16（ライオンオレオケミカル（株）製）を質量比2：8で混合したもの）を水添処理することにより、ヨウ素価を低減して精製したものを用いた。水添処理は常法に従い、水添触媒として商品名SO-850（堺化学（株）製）を、脂肪酸メチルエステルに対して0.15%添加し、170℃、8時間の条件で行った。原料脂肪酸メチルエステルの炭素分布及び性状を表5に示す。

【0123】

【表5】

		① コグニス社製	② ライオン オレオケミカル(株)製	③ コグニス社製
鎖長分布[%]	C10	0~1	0~1	0~1
	C12	0~1	0~1	0~1
	C14	1~2	18~22	1~2
	C16	40~45	78~82	40~45
	C17	—	0~2	—
	C18	50~55	0~1	50~55
	C20	0~1	—	0~1
酸 価		1以下	1以下	1以下
不飽化物		1以下	1以下	1以下
水 分		0.5%以下	0.5%以下	0.5%以下
ヨウ素価		0.03	0.05	0.49
平均分子量		285	264	285

【0124】

(2) スルホン化ガス：乾燥窒素ガスを用いてSO₂を触媒酸化して生成

(3) LAS-H：ライボン LH-200（ライオン（株）製）、炭素数10～14のアルキル基を有する直鎖アルキルベンゼンスルホン酸（AI=96%、残部は未反応アルキルベンゼン、硫酸ナトリウム、水等）、LAS-Na、LAS-Kとして使用。

(4) AOS-K：炭素数14：16：18=15：50：35のα-オレフィンスルホン酸カリウムとヒドロキシアルキルスルホン酸カリウムの混合物（純分

70%、 α -オレフィンスルホン酸カリウム：ヒドロキシアルキルスルホン酸カリウムの比率は7：3、残部は未反応 α -オレフィン、硫酸ナトリウム、サルトン、水酸化ナトリウム、水等)

(5) 石けん：C16：C18：TMD (C10～20のエステル系混合物) = 1：3：1の脂肪酸ナトリウム (AI=67%)

(6) ノニオン界面活性剤：炭素数12～13のアルコールに平均15モルのエチレンオキシドを付加したアルコールエトキシレート (純度=90%、残部は未反応アルコール、PEG (ポリエチレングリコール)、水等)

【0125】

(7) メタノール：純正化学 (株) 製、試薬一級メタノール

(8) 水酸化ナトリウム：旭硝子 (株) 製、苛性ソーダ食添用フレーク

(9) 水酸化カリウム：旭硝子 (株) 製、苛性カリ食添用フレーク

(10) 過酸化水素：純正化学 (株) 製、一級試薬、過酸化水素35%含有水溶液

(11) 炭酸ナトリウム①：軽灰 (旭硝子 (株) 製)、純分99%、嵩比重0.55 g/mLを平均粒径10～60 μ mに粉碎した軽灰粉碎品

(12) 炭酸ナトリウム②：粒灰 (旭硝子 (株) 製)、純分99%、嵩比重1.07 g/mL

(13) 炭酸カリウム：旭硝子 (株) 製、食添グレード、粉碎品、純分99%、嵩比重0.77 g/mL

(14) トリポリリン酸ナトリウム：太平化学産業 (株) 製、食添グレード、純分85%、嵩比重0.97 g/mL

(15) ゼオライト：水沢化学 (株) 製、商品名；シルトンB、嵩比重0.30 g/mL

(16) 硫酸ナトリウム：微粉芒硝 (四国化成 (株) 製)、工業グレード、平均粒径40～50 μ m

(17) 硫酸カリウム：上野製薬 (株) 製、硫酸加里を20～30 μ mまで希釈したもの

(18) 炭酸カルシウム：純正化学 (株) 製、試薬特級炭酸カルシウム

(19) 亜硫酸ナトリウム：神洲化学（株）製、無水亜硫酸曹達

(20) マレイン酸／アクリル酸コポリマーNa：日本触媒（株）製、商品名アクアリックTL-400（純分40%水溶液）

(21) ホワイトカーボン：（株）トクヤマ製、商品名トクシールN

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩含有ペーストの製造プロセスの一例を示したフローチャートである。

【図2】

本発明の製造方法に用いる装置の一例を示した概略構成図である。

【図3】

スルホン化反応器の一例を示した概略構成図である。

【図4】

管型気液混相流反応（擬フィルム反応方式）を行う反応装置の一例を示した概略構成図である。

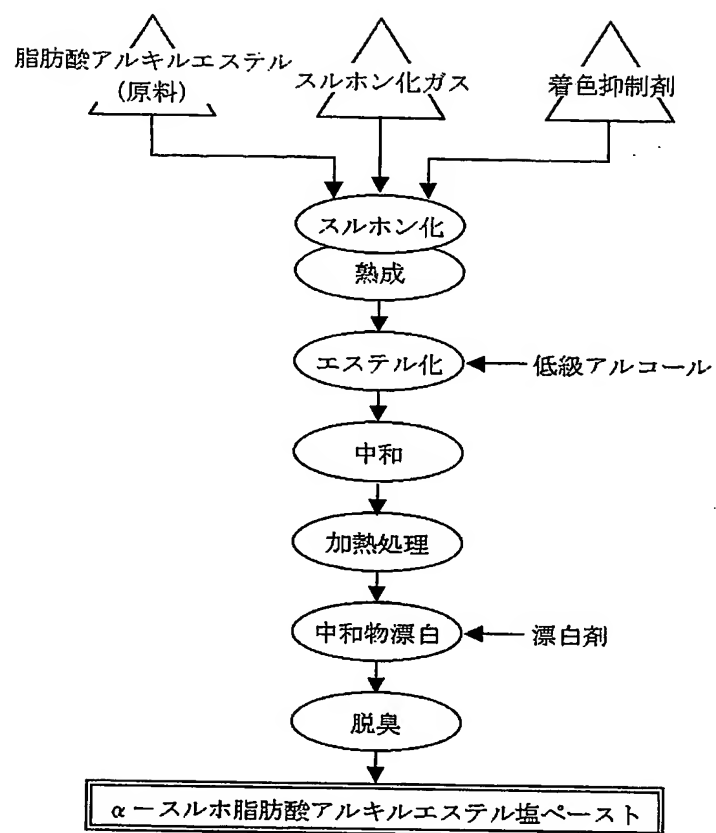
【符号の説明】

- 1 反応槽
- 2 原料液相
- 3 攪拌機
 - 3 a 回転軸
 - 3 b 攪拌羽根
- 4 スルホン化ガス導入口
- 5 ガス導入管
 - 5 a ガススパージャー
- 6 排ガス口
- 7 スルホン化外部循環ライン
- 9 スルホン化外部循環熱交換器
- 10 エステル化反応槽
- 11 エステル化バッファタンク

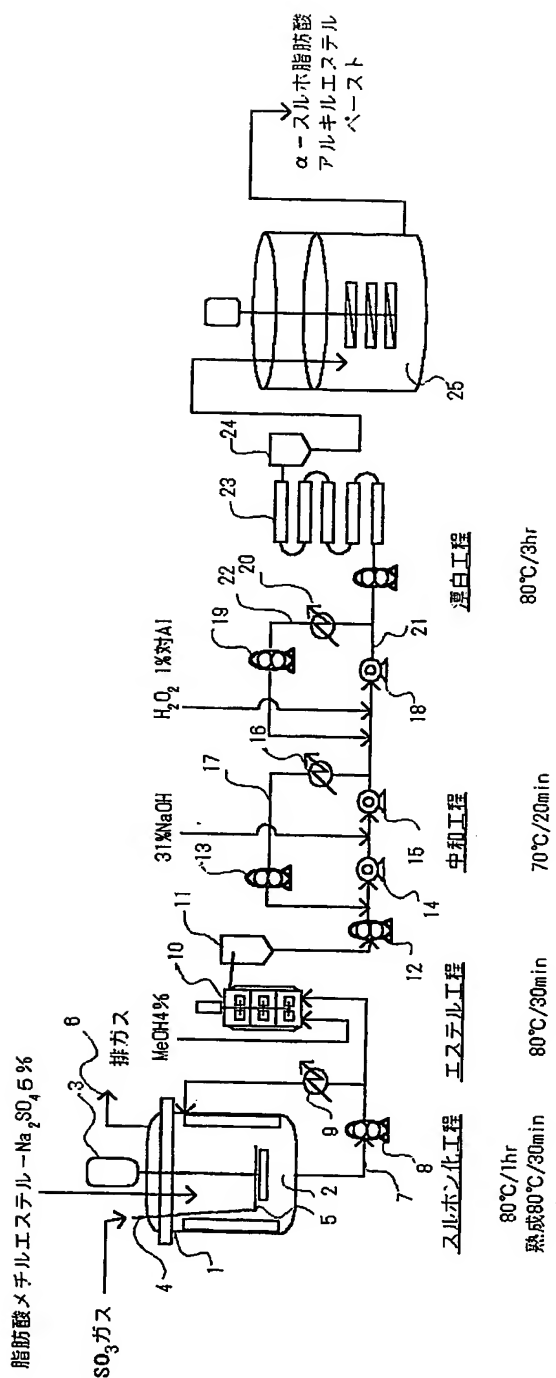
- 1 2 エステル化酸供給ポンプ
- 1 3 中和リサイクルポンプ
- 1 4 中和プレミキサー
- 1 5 中和ミキサー
- 1 6 中和熱交換器
- 1 7 中和ライン
- 1 8 漂白ミキサー
- 1 9 漂白リサイクルポンプ
- 2 0 漂白熱交換器
- 2 1 漂白剤混合ライン
- 2 2 漂白循環ライン
- 2 3 漂白ライン
- 2 4 真空脱泡器
- 2 5 漂白タンク

【書類名】 図面

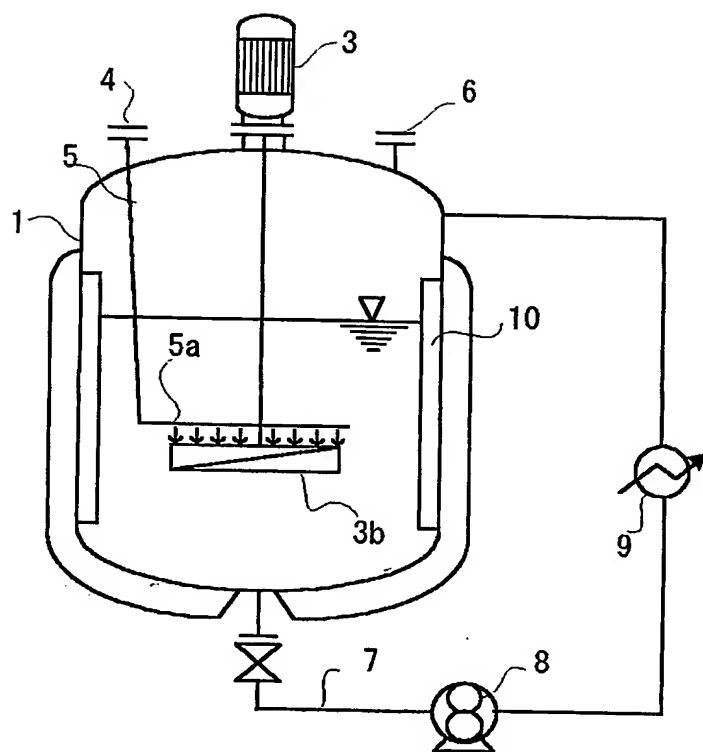
【図 1】



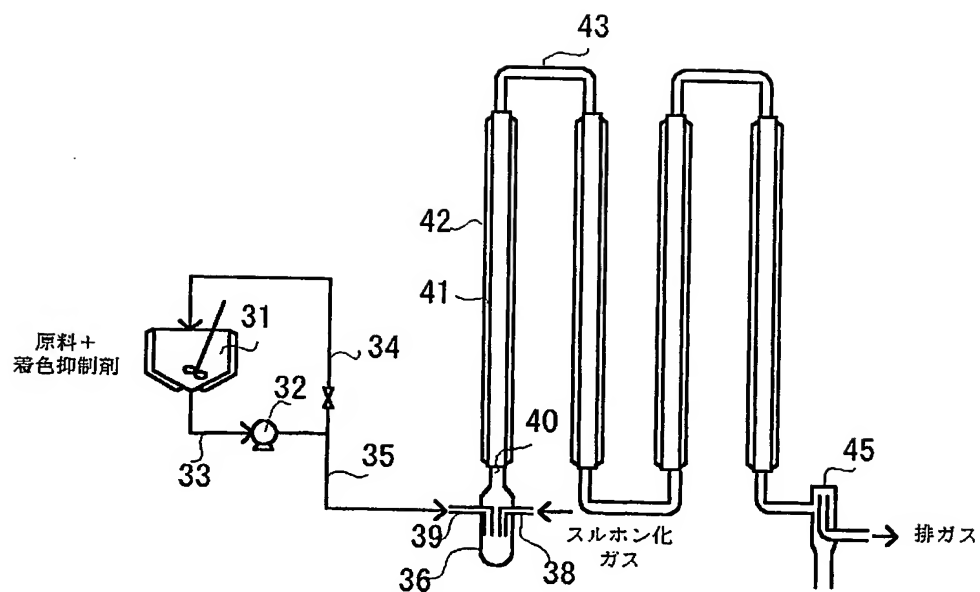
【図 2】



【図3】



【14】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 (1) α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩含有ペーストを得る工程、
(2) 得られたペーストを熟成する第1熟成工程、
(3) 熟成後のペーストをフレークもしくはペレットにする工程、又は熟成後のペーストをフレークもしくはペレットにし、得られたフレークもしくはペレットをパウダーに粉砕する工程、
(4) パウダー、フレーク又はペレットを熟成する第2熟成工程を含むことを特徴とするパウダー、フレーク又はペレットの製造方法。

【効果】 本発明によれば、貯蔵時の粉体物性（加圧固化性、流動性）に優れ、かつ粉体色調や臭気をも改善した α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を高濃度含有するパウダー、フレーク又はペレットの製造方法、この製造方法で得られたパウダー、フレーク又はペレットを用い粒状洗剤の製造方法を得ることができる。

【選択図】 なし

特許2003-138135

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006769]

1. 変更年月日

1990年 8月10日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都墨田区本所1丁目3番7号

氏 名

ライオン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.